

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-137449

(43)Date of publication of application : 13.05.2004

(51)Int.Cl. C08G 75/23
 B29C 41/12
 B32B 27/00
 H01B 7/02
 // B29K 81:00
 B29L 7:00

(21)Application number : 2003-130022

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.05.2003

(72)Inventor : MATSUOKA YOSHIKI
 SATO KUNIHISA

(30)Priority

Priority number : 2002133799

Priority date : 09.05.2002

Priority country : JP

2002187926

27.06.2002

2002240282

21.08.2002

JP

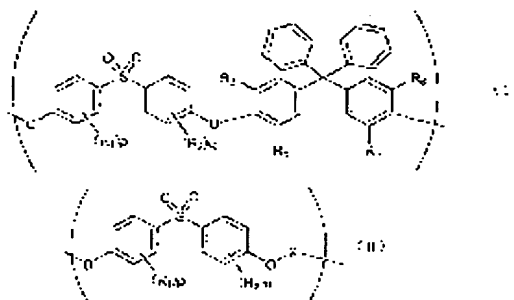
JP

(54) AROMATIC POLYSULFON RESIN, SOLUTION COMPOSITION CONTAINING THE SAME
 AND FILM OBTAINED BY FORMING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aromatic polysulfon resin capable of giving a film excellent in transparency, dielectric characteristics and also mechanical properties.

SOLUTION: This polysulfon resin contains a structural unit expressed by formula (I) [wherein, R1, R2 are each independently a halogen atom, a 1-6C alkyl, a 2-10C alkenyl or phenyl, and in the case of having a plurality of R1, R2, they may be the same or different; R3 to R6 are each independently H, methyl, ethyl or phenyl; and (p), (q) are each independently 0-4 integer] and a structural unit expressed by formula (II) [wherein, R1, R2, (p), (q) are each the same as above; and X is a divalent group derived from an alicyclic bisphenol].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-137449

(P2004-137449A)

(43) 公開日 平成16年5月13日(2004.5.13)

(51) Int. Cl. ⁷

C08G 75/23

B29C 41/12

B32B 27/00

H01B 7/02

// B29K 81:00

F I

C08G 75/23

B29C 41/12

B32B 27/00

H01B 7/02

B29K 81:00

テーマコード (参考)

4F100

4F205

4J030

5G309

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-130022 (P2003-130022)
 (22) 出願日 平成15年5月8日 (2003.5.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-133799 (P2002-133799)
 (32) 優先日 平成14年5月9日 (2002.5.9)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-187926 (P2002-187926)
 (32) 優先日 平成14年6月27日 (2002.6.27)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-240282 (P2002-240282)
 (32) 優先日 平成14年8月21日 (2002.8.21)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

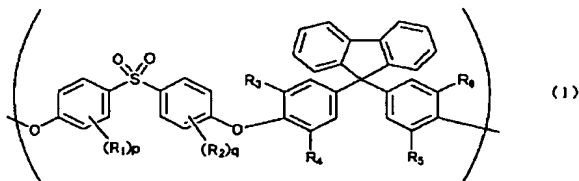
(71) 出願人 000002093
 住友化学工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 (74) 代理人 100093285
 弁理士 久保山 隆
 (74) 代理人 100113000
 弁理士 中山 亨
 (74) 代理人 100119471
 弁理士 榎本 雅之
 (72) 発明者 松岡 祥樹
 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
 会社内
 (72) 発明者 佐藤 邦久
 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番9
 8号 住友化学工業株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリサルホン樹脂、該樹脂を含有する溶液組成物および該樹脂を成形して得られるフィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明性と誘電特性に優れ、しかも機械的性能にも優れたフィルムを与える芳香族ポリサルホン樹脂を提供する。

【解決手段】 下記式 (I) で示される構造単位と下記式 (II) で示される構造単位とを含有する芳香族ポリサルホン樹脂。

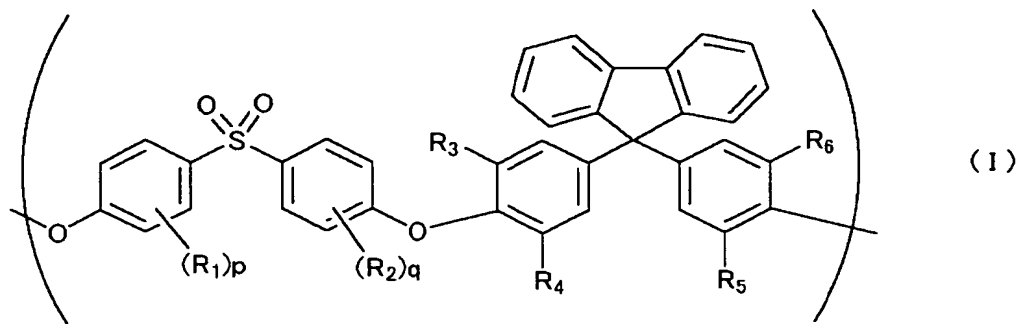


(式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基、またはフェニル基を表し、R₁ 及び R₂ が複数ある場合、同一でも異なってもよい。R₃～R₆ は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す。p および q は、それぞれ独立に 0～4 の整数を表す。) / 以降削除

【特許請求の範囲】

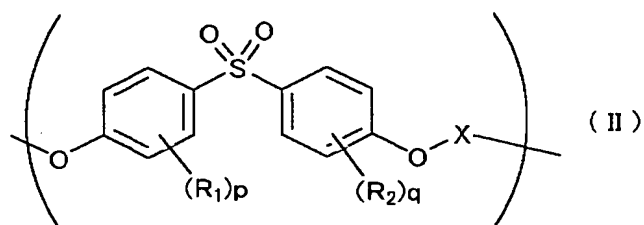
【請求項 1】

* 下記式 (I) で示される構造単位と下記式 (II) で示される構造単位とを含有する芳香族ポリサルホン樹脂。



(式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基、またはフェニル基を表し、R₁ 及び R₂ が複数ある場合、同一でも異なってもよい。R₃～R₆ ※

※は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す。p および q は、それぞれ独立に 0～4 の整数を表す。)



(式中、R₁、R₂、p、q は前記と同じ意味を表し、X は脂環式ビスフェノール類に由来する 2 価の基を表す。)

【請求項 2】

脂環式ビスフェノール類が、1, 1, 3-トリメチル-3-(4-ヒドロキシフェニル)-インダン-5-オール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ[インダン]-6, 6'-ジオール、1, 3-ジメチル-1, 3-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン及び 4, 4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサジイル]ビスフェノールからなる群から選ばれる少なくとも一種のビスフェノール類である請求項 1 記載の芳香族ポリサルホン樹脂。

【請求項 3】

芳香族ポリサルホン樹脂の還元粘度が 50～100 cm³/g である請求項 1 または 2 記載の芳香族ポリサルホン樹脂。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の芳香族ポリサルホン樹脂および溶媒を含有する溶液組成物。

【請求項 5】

溶液組成物 100 重量部に対し、5～50 重量部の芳香族ポリサルホン樹脂を含有する請求項 4 に記載の溶液組成物。

【請求項 6】

溶媒がアミド系溶媒及び／又はケトン系溶媒である請求項 4 又は 5 に記載の溶液組成物。

【請求項 7】

請求項 4～6 に記載の溶液組成物を流延し、溶媒を除去して得られる芳香族ポリサルホン樹脂フィルム。

【請求項 8】

導線に請求項 4～6 に記載の溶液組成物を被覆してなるエナメル線。

【請求項 9】

請求項 7 に記載のフィルムからなる第一層と該層よりガラス転移温度が低く光学的に透明な材料からなる第二層とを積層してなるプラスチック基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ポリサルホン樹脂、該樹脂を含有する溶液組成物、該組成物を被覆してなるエナメル線および該樹脂から得られるフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】

従前から、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンとビスフェノール A とから得られる芳香族ポリサルホン樹脂のフィルムは、耐薬品性、難燃性などに優れたフィルムとして使用されている。しかしながら、半田リフロー時

に該フィルムの透明性が低下するとともに変形が起こったり、該フィルムの誘電率 (ϵ) が 3.3 以上であり回路基板用途に用いた場合など信号伝達速度が低下するため、エレクトロニクス分野への適用が制限されるという問題もあった。

このような問題を解決するために、特許文献 1 には、ビスフェノールフルオレン類に由来する構造単位を含有した芳香族ポリサルホン樹脂を用いた流延フィルムが提案され、該フィルムは透明性に優れ、誘電率が低く誘電特性にも優れていることも同文献に開示されている。

【0003】

【特許文献 1】

特開昭 63-120732 公報 (実施例 1 および 2)

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らが検討したところ、上記流延フィルムは機械的性能に劣るため、取り扱いが困難であることが明らかになった。

本発明の目的は、透明性と誘電特性に優れ、しかも機械 *

* 的性能にも優れたフィルムを与える芳香族ポリサルホン樹脂を提供することである。

【0005】

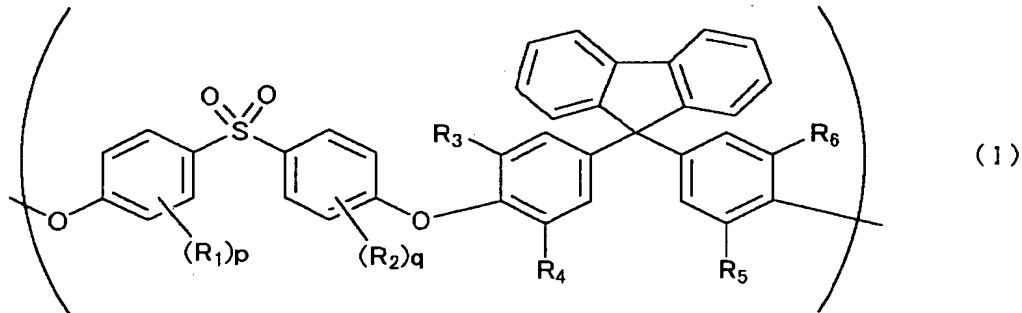
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ビスフェノールフルオレン類に由来する構造単位および脂環式ビスフェノール類に由来する構造単位を含有してなる芳香族ポリサルホン樹脂が、透明性及び誘電特性に優れ、しかも機械的性能にも優れるフィルムを与えることを見出した。

また、該樹脂と溶媒とを含有する溶液組成物は、該フィルムを製造するのに好適であり、導線に該組成物を被覆すれば、耐熱性、透明性及び機械的強度に優れ、高周波数帯での誘電率や誘電損失が小さく、しかも吸水率の低いエナメル線となることを見出した。

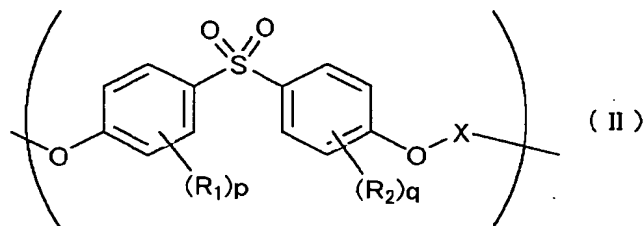
【0006】

すなわち、本発明の樹脂は、下記式 (I) で示される構造単位と下記式 (II) で示される構造単位とを含有する芳香族ポリサルホン樹脂である。



(式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数 1~6 のアルキル基、炭素数 2~10 のアルケニル基、またはフェニル基を表す。 $R_3 \sim R_6$ は、そ ※

※それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表す。 p および q は、それぞれ独立に 0~4 の整数を表す。)



(式中、 R_1 、 R_2 、 p 、 q は前記と同じ意味を表し、 X は脂環式ビスフェノール類に由来する 2 価の基を表す。)

【0007】

該樹脂の構造単位 (II) を与える脂環式ビスフェノール類としては、1, 1, 3-トリメチル-3-(4-ヒドロキシフェニル)-インダン-5-オール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ[インダン]-6, 6'-ジオール、1, 3-ジメチル-1, 50

3-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン及び 4, 4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサジイル]ビスフェノールからなる群から選ばれる少なくとも一種のビスフェノール類が好適である。

【0008】

また、該樹脂の還元粘度が $50 \sim 100 \text{ cm}^3/\text{g}$ である芳香族ポリサルホン樹脂が好適である。

【0009】

本発明の溶液組成物は上記樹脂及び溶媒を含有し、該組成物100重量部に対し、5～50重量部の芳香族ポリサルホン樹脂を含有するものが好適である。尚、溶媒としては、アミド系溶媒及び／又はケトン系溶媒が好適である。

また、本発明のエナメル線は、導線に該組成物を被覆してなるものである。

【0010】

本発明の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムは、該組成物を流延し、溶媒を除去して得られるフィルムである。

また、本発明のプラスチック基板は、該フィルムからなる第一層と該層よりガラス転移温度が低く光学的に透明な材料からなる第二層とを積層してなるプラスチック基板である。

【0011】

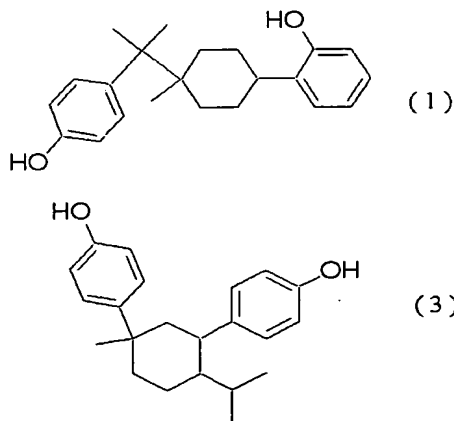
【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の樹脂は、上記式(1)で示される構造単位と上記式(11)で示される構造単位とを含有する芳香族ポリサルホン樹脂である。式(1)で示される構造単位と式(11)で示される構造単位とを含有する芳香族ポリサルホン樹脂を用いて得られるフィルムは、Tgが260℃以上、誘電率が3.0以下であり、透明性、耐熱性及び機械的性能にも優れ、吸水率が低く(水蒸気のバリアー性が高く)、しかも高周波帯での誘電率や誘電損失が小さいという特性を有する。

脂環式ビスフェノール類に由来する構造単位を含まない芳香族ポリサルホン樹脂を成形して得られるフィルムは、脆弱で破損するなど機械的性能が低い。

【0012】



【0015】

1, 6-ジアザスピロ[4.4]ノナン-2, 7-ジオン, 1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)、ジシクロペンタジエニルビスフェノール、2, 5-ノルボルナジエニルビスフェノール、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタン、4,

*式(1)中、R₁及びR₂は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、またはフェニル基を表す。R₃～R₆は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を表し、中でも水素原子が好適である。pおよびqは、それぞれ独立に0～4の整数を表し、中でもpおよびqがいずれも0であることが好ましい。

【0013】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

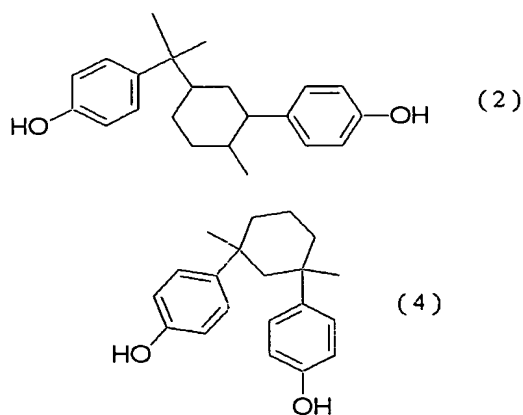
炭素数2～10のアルケニル基としては、例えば、エチニル基、isopropenil基などが挙げられる。

【0014】

式(11)中、Xは、脂環式ビスフェノール類に由来する構造単位を表す。該構造単位は、脂環式ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基を脱離した2価の基を意味する。

ここで、脂環式ビスフェノール類としては、例えば、4-[1-[4-(ヒドロキシフェニル)-1-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]フェノール(下記式(1))、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-メチルエチル]フェノール(下記式(2))、4, 4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサンジール]ビスフェノール(下記式(3))、1, 3-ジメチル-1, 3-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(下記式(4))、

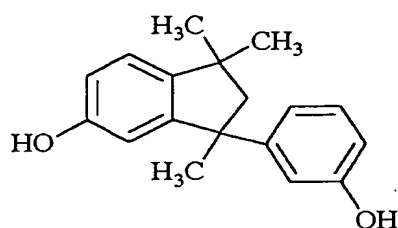
*30



9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジアダマンタン、1, 6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジアダマンタン、6, 6-ジヒドロキシ-4, 4, 4', 4', 7, 7'-ヘキサメチル-1, 2, 2-スピロビスクロマン、3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルサンテン、1, 1, 3-トリメチル-3-(4-ヒドロキシフェニル)インダン-5-オール(下記式(5))、3,

7

3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビ
[インダン]-6, 6'-ジオール(下記式(6))、
4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,
4'-(4-メチルシクロヘキシリデン)ビスフェノ
ール、4, 4'-(4-エチルシクロヘキシリデン)ビス
フェノール、4, 4'-(4-イソプロピルシクロヘキ
シリデン)ビスフェノール、4, 4'-(4-*t*-ブチ
ルシクロヘキシリデン)ビスフェノール、4, 4'-(
シクロドデシリデン)ビスフェノール、4, 4'-(
シクロペンチリデン)ビスフェノール、4, 4'-(
(3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル)ビスフェノ
ール、4, 4'-(3-(1, 1-ジメチルエチル)-*



(5)

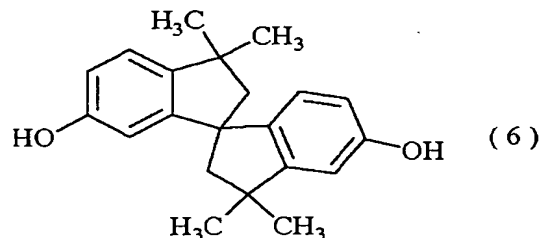
【0017】

これらの中で、1, 1, 3-トリメチル-3-(4-ヒ
ドロキシフェニル)-インダン-5-オール(式
(5))、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1,
1'-スピロビ[インダン]-6, 6'-ジオール(式
(6))、1, 3-ジメチル-1, 3-(4-ヒドロキ
シフェニル)シクロヘキサン(式(4))、4, 4'-(
[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シ
クロヘキサジイル]ビスフェノール(式(3))が好※

8

*シクロヘキシル]ビスフェノール、4, 4'-(シクロ
ヘキシリデン)ビス[2-シクロヘキシルフェノー
ル]、5, 5'-(1, 1-シクロヘキシリデン)ビス
[1, 1'-(ビフェニル)-2-オール]、2, 2-
ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン、8, 8
-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5.
2. 1. 0^{2.6}]デカン、2, 2-ビス(4-ヒドロ
キシフェニル)アダマンタン、4, 4'-(メチリデ
ン)ビス[2-シクロヘキシルフェノール]などが挙げ
られる。

【0016】



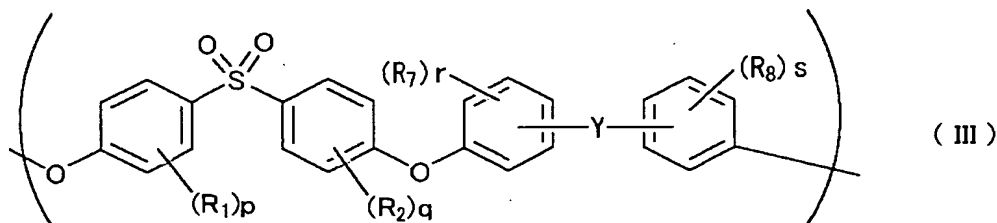
(6)

※ましい。

【0018】

本発明の芳香族ポリサルホン樹脂は、式(I)で示され
る構造単位と式(II)で示される構造単位に加えて、
さらに式(III)~(V)で示される構造単位を含ん
でいてもよい。該樹脂中における構造単位の配列は特に
限定されず、該樹脂がランダム共重合体、交互共重合体
またはブロック共重合体であってもよい。

【0019】



(III)

式(III)中、R₁、R₂、p、qは前記と同じ意味
を表す。

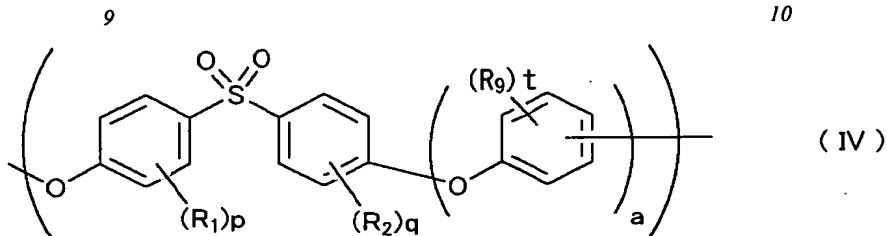
R₇及びR₈は、それぞれ独立にハロゲン原子、フェニ
ル基、炭素数1~6のアルキル基または炭素数2~10
のアルケニル基を表す。r及びsは0~4の整数を表
し、好ましくは0である。

Yは、直接結合、-S-、-O-、カルボニル基、また
は炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基を表す。こ
で、2価の脂肪族炭化水素基の水素原子は、フッ素原

子に置換されていてもよく、具体的には、イソプロピリ
デン基、エチリデン基、メチレン基などのアルキレン
基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基などのパーフル
オアルキリデン基、エチニレン基などのアルキニリデン
基などが例示される。

構造単位(III)は、対応するビスフェノールとジハ
ロゲノジフェニルスルホンとを縮重合することによって
与えられる。

【0020】



式(IV)中、 R_1 、 R_2 、 p 、 q は前記と同じ意味を表す。

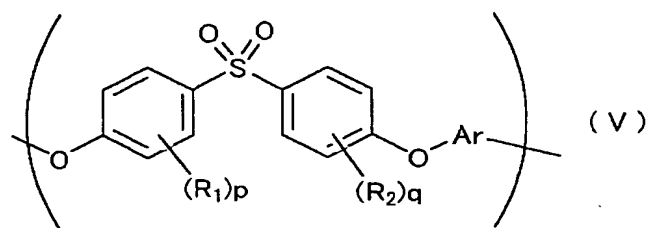
R_9 は、ハロゲン原子、フェニル基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数2～10のアルケニル基を表す。

t は0～4の整数を表し、好ましくは0である。

a は1～5の整数を表し、中でも1または2が好まし *

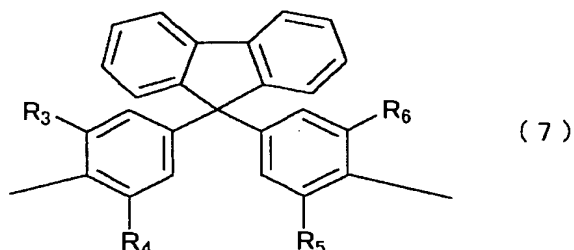
*く、とりわけ2が好適である。構造単位(IV)は、ジヒドロキシフェノールなどの対応するフェノール性水酸基を有する化合物とジハロゲノジフェニルスルホンとを縮重合することによって与えられる。

【0021】



式(V)中、 R_1 、 R_2 、 p 、 q は前記と同じ意味を表す。

Ar は下記式(7)で表わされる構造単位を除く芳香族炭化水素基を表す。該芳香族炭化水素基は炭素数1～6のアルキル基が結合していてもよい。



式(7)中、 R_3 ～ R_6 は前記と同じ意味を表す。

構造単位(V)は、対応するビスフェノールとジハロゲノジフェニルスルホンとを縮重合することによって与えられる。

【0022】

ここで、芳香族炭化水素基としては、例えば、ペンタフェニルメチレン基などのアリーラルキレン基、ペンタレン基、インデン基、ナフタレン基、アズレン基、ヘプタレン基、 α -インダセン基、 β -インダセン基、アセナフチレン基、フルオランセン基、アセフェナンスリレン基、アセアンスリレン基、トリフェニレン基、ピレン基、クライゼン基、ナフタセン基、ピセン基、キシリレン基などが挙げられる。

【0023】

本発明の芳香族ポリサルホン樹脂は、式(I)で示され

る構造単位および式(II)で示される構造単位を含むことが必要であるが、式(I)で示される構造単位と、式(I)、式(II)で示される構造単位の合計とのモル比(I/I+II)は、通常、0.1～1.0であり、好ましくは0.5～0.9である。

【0024】

本発明の樹脂中に式(III)で示される構造単位を含む場合、式(I)で示される構造単位と、式(I)、式(II)、式(III)で示される構造単位の合計とのモル比(I/I+II+III)は、0.1～1.0であることが好ましく、0.5～0.9であることがより好ましい。

【0025】

式(IV)で示される構造単位を含む場合、式(I)で示される構造単位と、式(I)、式(II)、式(IV)で示される構造単位の合計とのモル比(I/I+II+IV)は、0.1～1.0であることが好ましく、0.5～0.9であることがより好ましい。

40

【0026】

式(V)で示される構造単位を含む場合、式(I)で示される構造単位と、式(I)、式(II)、式(V)で示される構造単位の合計との比(I/I+II+V)は、0.1～1.0であることが好ましく、0.5～0.9であることがより好ましい。

【0027】

式(III)、式(IV)、式(V)で示される構造単位を含む場合、式(I)で示される構造単位と、式(I)、式(II)、式(III)、式(IV)、式(V)で示される構造単位の合計との比(I/I+II+III+IV+V)は、0.1～1.0であることが好ましく、0.5～0.9であることがより好ましい。

+ I I I + I V + V) は、0.1~1.0 であることが好ましく、0.5~0.9 であることがより好ましい。

【0028】

芳香族ポリサルホン樹脂の還元粘度としては、50~100 cm³/g であることが好ましく、より好ましくは 50~80 cm³/g、さらに好ましくは 50~75 cm³/g である。還元粘度が 50 cm³/g 以上の樹脂を用いると、得られる被覆層の機械的強度が向上し、取り扱い性が向上する傾向がある。また、100 cm³/g を以下であると溶液を均一に調製しやすく、濾過や脱泡が容易となり、フィルムの外観に優れる傾向がある。ここで、還元粘度とは、100 cm³ の N, N-ジメチルホルムアミド中に芳香族ポリサルホンを 1 g 溶解させた後、この溶液の粘度をオストワルド粘度管を使用して 25℃ で測定した値を意味する。

【0029】

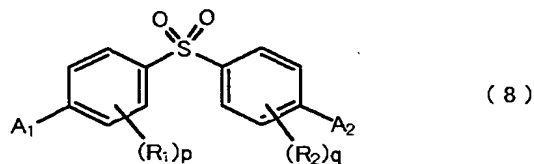
芳香族ポリサルホン樹脂の製造方法は、例えば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類のアルカリ金属塩と、脂環式ビスフェノール類のアルカリ金属塩と、必要に応じて式 (I I I) ~ (V) などの構造単位を与える対応するビスフェノール類のアルカリ金属塩と、ジハロゲノジフェニルスルホンとを重合溶媒中で加熱して重合せしめる方法などを挙げられる。

ここで、アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。該アルカリ金属塩は、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と脂環式ビスフェノール類との合計のヒドロキシル基のモル数と等モルのアルカリ金属水酸化物(例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)を重合溶媒中で反応させることにより製造することができる。

【0030】

また、ジハロゲノジフェニルスルホンとは、下記式

(8) で表される化合物であり、具体的には、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホンなどが例示される。



(式中、R₁、R₂、p、q は前記と同じ意味を表す。A₁ および A₂ はそれぞれ独立にハロゲン原子を表す。)

【0031】

重合溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、N-ジクロヘキシルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系極性溶媒；スルホラン、ジメチルスルホンなどのスルホン系極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスル

ホキシド系極性溶媒などが挙げられる。

これらの中で、アミド系極性溶媒が好ましく、特に N, N-ジメチルアセトアミドがポリマーの溶解性に優れているため好ましい。

【0032】

また、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂は、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類と、脂環式ビスフェノール類と、他のビスフェノールと、ジハロゲノジフェニルスルホンと、アルカリ金属の炭酸塩とを適当な重合溶媒中で反応させて重合せしめることによって製造することもできる。

ここで、アルカリ金属の炭酸塩としては、例えば、ナトリウムまたはカリウムの炭酸塩などが挙げられる。アルカリ金属の炭酸塩は無水であることが好ましい。アルカリ金属の炭酸塩は、用いられる式 (I) ~ (V) などのビスフェノール類の合計に対して、1.0~1.5 倍モルとなるように添加することが好ましい。等モルより少ないとビスフェノール類のフェノラート化が不完全となり、重合反応が完結しない傾向がある。また、1.5 倍モルを超えると、ポリマーや溶媒が分解する原因となる傾向がある。

ジハロゲノジフェニルスルホンは、式 (I) ~ (V) のビスフェノール類の合計に対して、実質的に等倍モルを用いることが好ましい。ジハロゲノジフェニルスルホンが過剰であったり、不足していると、高重合度の目的物を得ることができない傾向がある。

重合溶媒としては、前記の重合溶媒と同じものが挙げられる。

【0033】

アルカリ金属の炭酸塩を用いる上記の反応は、二段階で反応が逐次進行するものと考えられる。一段階目で、式 (I) ~ (V) などのビスフェノール類のアルカリ金属塩とが生成し、続いて二段階目で、該アルカリ金属塩とジハロゲノジフェニルスルホンとの重縮合反応が進行する。一段階目の反応は、脱水をとまなう平衡反応であるため、副生する水を系外に取り出すことにより、より有利に反応を進めることができる。このためには、水と共沸する有機溶媒を共存させ、副生する水を除去することが好ましい。水と共沸する有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエンなどの公知の溶媒を挙げることができる。この反応は、まず一段階目で、共沸溶媒と水が共沸する温度、即ち、70~200℃程度の温度で水が共沸しなくなるまで反応させ、続いて二段階目で、より高い温度で重合反応が行われる。重合反応は、反応温度が高いほど、より有利に進行するが、実質的には、重合溶媒の還流温度で反応させることが好ましい。

所望の分子量に到達した時点で反応を停止する。反応の停止は、温度を下げる、あるいはメチルクロライドのようなハロゲン化アルキル (R A₃) を加えて、未反応の

フェノレート末端を封止することにより行われる。ここでRとは、炭素数1～3程度のアルキル基を表し、A₃は塩素、臭素などのハロゲン原子を表す。

尚、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂は、必要に応じて、濾過、遠心分離などの方法によって副生塩を除去したのち、噴霧乾燥する、貧溶媒または非溶媒により再沈するなどの方法により得ることができるが、これに限定されるものではない。

かくして得られた樹脂の末端構造は、特に限定されないが、末端構造としては、例えば、-F、-Cl、-OH、-OR（Rは前記R_{A3}のRと同じ意味を表す。）などを挙げることができる。

【0034】

次に、芳香族ポリサルホン樹脂フィルムについて説明する。

本発明の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムは、例えば、溶液流延法、溶融押出し成形法、ブロー成形法、圧縮成形法などの方法により製造することができるが、フィルムの表面性状や厚み精度、熱劣化影響を考慮すると、溶液流延法により製造することが好ましい。

【0035】

溶液流延法としては、例えば、前記式（I）で示される構造単位と前記式（II）で示される構造単位とを含有する芳香族ポリサルホン樹脂および溶媒を含有してなる溶液組成物を製造し、該組成物を支持体上などに流延して、溶媒を含む流延フィルムを形成させ（以下、流延工程ということがある）、次いで、該流延フィルムから溶媒を除去する（以下、溶媒除去工程ということがある）ことにより、芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを得る方法などが挙げられる。

【0036】

ここで、用いる溶媒は、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂を溶解可能な溶媒であり、アミド系溶媒およびケトン系溶媒からなる群から選ばれる少なくとも1種の溶媒を含む溶媒であることが好ましい。

具体的には、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミド系溶媒；シクロヘキサノン、シクロペンタノンなどのケトン系溶媒を挙げることができる。

これらの中で、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、シクロヘキサノンが好ましく使用される。

【0037】

溶液組成物における溶媒の含有量としては、該組成物100重量部に対し、芳香族ポリサルホン樹脂10～50重量部程度である。含有量が、10重量部以上であれば、実効濃度が高く経済的であり、また該溶液組成物の粘度が高いため、該組成物から製造されるフィルムにオレンジピールやワキなどの欠陥の生成を抑制する傾向がある。また、含有量が、50重量部以下であると、該溶

液組成物の粘度が低くなり、濾過性が向上する傾向があり、また、該組成物から製造されるフィルムにブツの生成が抑制される傾向があることから好ましい。

【0038】

溶液組成物の調製方法としては、例えば、本発明の樹脂に溶媒を添加する方法、溶媒に樹脂を添加する方法、樹脂を製造して得られる溶液をそのまま用いる方法などが挙げられる。前記2つの方法において、溶解速度を上げるため、粉末の樹脂を用いたり、溶液を加熱する方法なども推奨される。

後述するエナメル線や、エレクトロニクス分野などに本発明の溶液を用いる場合、導線の腐蝕を抑制する観点から、溶液組成物中の遊離塩素イオン濃度は、50ppm以下であることが好ましく、20ppm以下であることがより好ましく、10ppm以下であることがさらに好ましい。遊離塩素イオン濃度が50ppmを超えると、導線が腐蝕される傾向があるため、溶液組成物の調整段階に脱イオン工程を入れることが好ましい。

【0039】

また、溶液組成物には、必要に応じて、レベリング剤、可塑剤などの各種添加剤を配合してもよい。

レベリング剤としては、例えば、アクリル系、シリコン系、フッ素系のポリマーやオリゴマーが挙げられる。可塑剤としては、芳香族ポリサルホン樹脂との相溶性がよく、相分離やブリードアウトを生じないもので、かつ着色の生じないものが好ましく、例えば、フタル酸系、リン酸系、アジピン酸系、クエン酸系、グリコール酸系などの可塑剤が挙げられ、フタル酸ブチルベンジル、リン酸トリクレジル、メチルフタリルエチルグリコレートなどが好ましく用いられる。

【0040】

溶液流延法により本発明の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを製造する方法について、さらに詳しく説明すると、該溶液組成物は、支持体上などに流延されて、溶媒を含む流延フィルムが形成される（流延工程）。この工程では、溶液組成物をコンマコーター、リップコーター、ドクターブレードコーター、バーコーター、ロールコーター等を用いて、エンドレスバンドまたはドラムなどの支持体上などに流延する方法が一般的である。

また、溶液の安定性が向上するとともに粘度が低下し、より固形分の高い溶液組成物を塗工することが可能となるため、流延時に溶液組成物を50℃以上とすることが好ましい。

支持体は、特に限定されないが、鏡面処理を施したステンレスなどの金属、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂フィルム、ガラスなどを用いることが好ましい。

【0041】

このようにして形成された流延フィルムから溶媒が除去されて、芳香族ポリサルホン樹脂フィルムが形成される（溶媒除去工程）。溶媒の除去方法としては、例えば、

溶媒を蒸発させて乾燥させる方法などが挙げられる。溶媒の蒸発は、蒸発の効率を向上させるため、加熱により行うことが好ましい。加熱は一定温度で行ってもよいが、加熱温度を数段以上にわたって変化させることが経済性やフィルムの表面の平滑性の観点からより好ましい。残存溶媒量をさらに減らすために、減圧下で加熱することがさらに好ましい。

【0042】

溶媒を全く含まない芳香族ポリサルホン樹脂フィルムのガラス転移温度と実質的に同等のガラス転移温度を有する芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを効率よく製造するためには、溶媒除去工程の後に、芳香族ポリサルホン樹脂のガラス転移温度以上の温度で熱処理、延伸、圧延などの後加工を行うことが好ましい。特に熱処理を施す場合は、280℃以上500℃以下の温度で加熱することが好ましい。

【0043】

溶媒を除去した後のフィルム中の残存溶媒量は、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下である。残存溶媒量が5重量%以下であると、芳香族ポリサルホン樹脂フィルムのガラス転移温度が低下し、後加工で熱を加えても、寸法変化やカールを引き起こしたり、吸湿を引き起こすことが抑制される傾向があり、さらに、エレクトロニクス製品などに実用される際に、該フィルムの周辺にあるエレクトロニクス部品に与える悪影響を抑制する傾向もあることから好ましい。

【0044】

形成された芳香族ポリサルホン樹脂フィルムは、通常、支持体から剥離して使用される。剥離の方法は、例えば、長尺の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを得るために支持体から連続的に剥離する方法、短尺の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを得るためにシート状の支持体を用いてパッチ法で剥離する方法などが挙げられる。

【0045】

得られたフィルムは複数枚を貼合して用いてもよい。貼合の方法としては、例えば、種々の方法による接着などを挙げることができる。接着方法としては、該フィルムの良溶媒を用いて接着する方法、粘着剤または接着剤を用いて接着する方法などが挙げられる。

【0046】

このようにして製造された芳香族ポリサルホン樹脂フィルムは、その優れた特性から、例えば、電気絶縁分野では、H種クラスの電気機器、モータや発電機のスロットライナ、層間絶縁などの絶縁材料、接着剤や粘着剤を塗工しテープ状に加工した変圧器や電線向けのラッピング材、プラスチックフィルムコンデンサーなどに用いられる誘電体膜、チューブ状絶縁材料などに、エレクトロニクス関連分野では、フレキシブルプリント回路基板やその補強板、耐熱スパーサー、PCBラミネートなど、音

響関連分野では、スピーカーの振動板や振動補強板など、情報関連分野では、寸法安定性が要求される記録用テープ、ディスク、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、電子ペーパーなどの表示装置用パネルのガラス基板代替用のプラスチック基板、延伸加工を施すことで位相差フィルムや光ファイバーの接続部など、食品・医療分野では、医療用殺菌機器、電子レンジ・オーブンレンジ用の加熱パックなどに好適に使用することができる。

【0047】

ここで、芳香族ポリサルホン樹脂フィルムが誘電体膜として用いられた場合について詳しく説明する。誘電体膜は、前記の溶液流延法、押し出し法などのよって製造することができるが、中でも溶液流延法によって得られる芳香族ポリサルホン樹脂フィルムを誘電体膜として用いると、ダイラインなどのスジがフィルムに発生することなく、かつフィルムの厚み精度に優れており、さらにフィルムのMD方向とTD方向で物性に異方性がないため好適である。

【0048】

プラスチックフィルムコンデンサを小型で高性能なコンデンサとするためには、用いられる誘電体膜の膜厚は、25μm以下であることが好ましく、より好ましくは10μm以下、さらに好ましくは5μm以下である。また、誘電体膜の厚み精度は、平均膜厚の±10%以内であることが好ましく、より好ましくは±5%以内である。厚み精度が±10%を超えると、小型化のほか、静電容量、耐電圧、誘電率など重要な特性にバラツキが生じる傾向がある。ここで、厚み精度は下記式により求めることができる。

厚み精度(%) = (誘電体膜の厚み - 平均膜厚) / (平均膜厚) × 100

誘電体膜の形状や大きさは、特に限定されず、例えば、形状としては、帯状、板状など目的に応じて適宜選択することができる。

【0049】

このようにして得られる誘電体膜の1(kHz)での誘電率は、3.0以下が好ましく、より好ましくは2.7以下である。誘電率が3.0を超えると、信号伝達速度が低下する傾向がある。

【0050】

プラスチックフィルムコンデンサは、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムである誘電体膜と金属薄膜とを交互に巻回したあと、金属薄膜の端面にメタリコンを施して電極を設ける巻回法や、金属を蒸着した芳香族ポリサルホン樹脂からなる誘電体膜を巻回したあと、蒸着部端面にメタリコンを施して電極を設ける方法などによりフィルムコンデンサーとすることができる。

金属薄膜に用いられる金属としては、アルミニウム、亜鉛、スズ、チタン、ニッケルまたはこれらの合金などが挙げられ、中でもアルミニウムが好ましい。金属薄膜の

厚みは、通常、200～3000Åであるが、400～2000Åであることが好ましい。また、金属薄膜の大きさ、形状も特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。

蒸着される金属としては、前記した金属薄膜に用いられる金属と同じものが挙げられる。

かくして得られたプラスチックフィルムコンデンサーは、耐熱性に優れ、誘電率が低いことから、小型で高性能な電子機器などに好適に用いられる。

【0051】

次にプラスチック基板について詳しく説明する。プラスチック基板は、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂フィルムをベースフィルムとして用い、必要に応じて、この上にさら平滑層、ハードコート層、ガスバリアー層、透明導電性層などを形成させて得られる。

ベースフィルムは、芳香族ポリサルホン樹脂フィルム単独であってもよく、また、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂からなる第一層と該層よりガラス転移温度が低くかつ光学的に透明な材料からなる第二層とを積層した積層フィルムであってもよく、さらに、第一層と第二層と本発明の芳香族ポリサルホン樹脂からなる第三層とを、この順に積層した積層フィルムであってもよい。

【0052】

ベースフィルムとして積層フィルムを用いる場合について説明する。

本発明の芳香族ポリサルホン樹脂からなる第一層は、該層よりもガラス転移温度が低い第二層の片面または両面に積層される。第二層の片面または両面に第一層を積層して得られる積層フィルムは、第二層単独の場合に比べて、高温に加熱した際に発生する熱変形が防止できるといふ優れた性能を有する。第一層の膜厚は、積層フィルム全体の膜厚や要求される耐熱形状安定性により異なるが、積層フィルムの20～80%であることが好ましい。

【0053】

また、該積層フィルムを液晶ディスプレイなどの各種ディスプレイ用途として用いる場合、積層フィルムにはリタデーションが低いことが要求される。リタデーションの値は、ディスプレイの種類によっても異なるが、50nm以下が好ましく、より好ましくは20nm以下である。

【0054】

さらに積層フィルムに位相差機能を付与する場合は、積層する少なくとも一つの層に予め所定のリタデーションを付与した後、積層することにより容易に位相差機能を付与することができる。この場合、リタデーションの値は、100nm以上が好ましく、より好ましくは300nm以上である。特に第一層を形成する材料の中で耐熱性が最も高いものにリタデーションを付与することが、得られる位相差フィルムの熱安定性の観点から好まし

い。

リタデーションは、フィルムの膜厚と高分子鎖の配向度により決定され、高分子鎖の配向は延伸条件の大きな影響を受けるため、第一層に所定のリタデーションを付与するには、上述した耐熱性が最も高い材料に由来するフィルムを1軸または2軸に延伸することが好ましい。また、リタデーションを厳密に制御するためには、第一層の膜厚を比較的薄くすることが好ましい。このため、第一層の膜厚は10～150μmが好ましく、より好ましくは20～100μmである。

10

尚、延伸前のフィルムは公知のフィルム化技術により得ることができるが、厚み精度、表面平滑性、光学的特性などの観点から、流延法により製造されたフィルムを使用することが特に好ましい。

【0055】

第二層として用いられる材料としては、複屈折が小さく、厚膜化が容易なこと、さらには耐熱性が第一層より低い材料が好ましく使用される。

20

第二層を構成する材料のガラス転移温度は、要求される耐熱性の程度に依存するが、100℃以上が好ましく、より好ましくは140℃以上である。さらに第二層を構成する材料のガラス転移温度は、第一層を構成する材料中で最も低いガラス転移温度より20℃以上低いことが好ましく、40℃以上低いことがより好ましい。

また、積層工程において加熱融着する場合、第二層はガラス転移温度以上に加熱する必要があるため、光学的な初期特性は大幅に緩和される。このため、複屈折の大きい材料を第二層に用いることもできる。

30

このような第二層に用いられる材料としては、例えば、ポリエステル、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリアミド、ポリエーテルイミド等が挙げられ、これらは単独または2種以上組み合わせ使用してもよい。中でもポリサルホンは第一層と高い親和性を有しているため、第二層の材料として特に好ましい。尚、第二層は単層又は複数層からなってもよい。

【0056】

第二層は、主として積層フィルム全体に剛性などの機械的強度を付与しているため、第二層を構成する材料には、第一層との接着性に優れることの他に機械的強度が要求される。また、該積層フィルムを第二層のガラス転移温度以上の温度に加熱しても、その片面または両面に存在するガラス転移温度の高い第一層の保護を受け、流動・変形することなく元の形状を保持することができる。尚、第二層の膜厚は、第一層の膜厚と同様に、積層フィルムに要求される特性により決定されるが、積層フィルム全体の膜厚の80～20%であることが好ましい。

40

【0057】

上記した積層フィルムは、各層を構成する樹脂を溶融共押出しする方法、各層を単独で溶融押出法や流延法を用

50

いてフィルムを製造した後、ラミネートする方法、各層を接着剤を用いて貼合する方法などにより容易に製造することができる。接着剤を用いる場合、積層フィルムの耐熱性を損なうことのないように接着剤を選択することが好ましい。

【0058】

上記したプラスチック基板をディスプレイとして利用するため、さらに透明導電層の形成など2次加工を施してもよい。また、酸素や水蒸気などに対するバリアー性能を向上させるため、プラスチック基板には、必要に応じて、エチレン-ビニルアルコール共重合体やポリ塩化ビニリデンなどの有機系ガスバリアー加工や、シリカ、アルミナ等からなる無機系ガスバリアー加工を行ってもよい。また、このようなプラスチック基板の膜厚は、ディスプレイ製造時の取り扱いの観点から、0.1~5mmが好適であり、0.2~2mmが特に好ましい。

【0059】

該プラスチック基板は、耐熱性と光学特性の観点からガラスと共用または互換可能であり、ディスプレイなどのオプトエレクトロニクス素子用の基板として有用である。さらにガラスと異なり、耐衝撃性に優れ、軽量であることに加え、薄膜化が可能なため、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、電子ペーパーなどの表示装置用パネルのガラス基板代替フィルムとして、特に有用である。

【0060】

最後に、本発明のエナメル線について説明する。エナメル線は、導線上に本発明の芳香族ポリサルホン樹脂溶液組成物を塗布し、焼き付けて被覆層を形成せしめることにより製造することができる。

導線の材質は、例えば、銅、アルミニウムなどが挙げられる。

焼き付け温度は、通常、100℃~500℃である。

被覆層は、本発明の芳香族ポリサルホン樹脂溶液組成物からなる層を単層で使用してもよいし、他の絶縁層と組み合わせることで複層としてもよい。

複層とする方法としては、例えば、溶液組成物からなる層上に他の樹脂層を被覆する方法、他の樹脂で被覆された導線に溶液組成物を上引きして被覆する方法などが挙げられる。

ここで、他の樹脂としては、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリエステルアミドイミド、ポリアミド、ポリイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホンなどが挙げられる。

【0061】

被覆層の厚みは、100μm以下が好ましく、より好ましくは50μm以下である。被覆層の厚みが100μmを超えると、厚くなるにつれて絶縁破壊電圧などは上昇するが、エナメル線をコイル状に加工する場合に嵩張るため、最近の電子機器の小型化の動向に対応しにくい傾

向がある。

【0062】

このようにして得られたエナメル線は、コイル状に加工して電子機器などに使用することができる。

本発明の溶液組成物を用いることにより、耐熱性に優れ、高周波数帯での誘電率や誘電損失が小さく、吸水率が低く、しかも機械強度優れたエナメル線、該エナメル線を用いて得られるコイル、該コイルを用いて得られる電子機器を製造することが可能となる。

10 【0063】

【実施例】

本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明が実施例により限定されるものではない。

【0064】

〔溶媒を含まない芳香族ポリサルホン樹脂のガラス転移温度の測定〕

セイコー電子工業製熱分析システムSSC/5200を用いて、試料を100℃/分で25℃から330℃まで昇温して同温度で30分間放置し、溶媒を完全に留去した。次に、室温まで冷却した後、10℃/分で25℃から350℃まで昇温してガラス転移温度を測定した。

【0065】

〔芳香族ポリサルホン樹脂の溶解性試験〕

芳香族ポリサルホン樹脂を0.5g秤取り、4.5gの溶媒に溶解させて10重量%溶液を調整した。ここで検討した溶媒は、塩化メチレン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホランの11種類である。これらの溶液を室温で一晩放置した後、目視で白濁やゲル化の有無を評価した。

【0066】

〔芳香族ポリサルホン樹脂の還元粘度の測定〕

還元粘度は、1.0gの芳香族ポリサルホン樹脂を100cm³のN,N-ジメチルホルムアミドに溶解させた後、25℃でオストワルド型粘度管を使用して溶液の流出速度を測定した。得られた値から、下記式を用いてRV値を算出した。

$$RV = (1/C) \times (t - t_0) / t_0$$

ここで、tは重合体溶液の流出時間(秒)、t₀は純溶媒の流出時間(秒)、Cは重合体の溶媒の濃度(g/cm³)を示す。

【0067】

〔芳香族ポリサルホン樹脂のGPCによる分子量の測定〕

重量平均分子量は、溶離液である0.1mol/1000cm³の臭化リチウムを含む10cm³のN,N-ジメチルホルムアミドに10mgの芳香族ポリサルホン樹脂を溶解した後、該溶液を東ソー製GPC装置HLC-

8220 (カラム: TSK gel SuperHZ M-M, カラム温度 40℃) を用いて分析した。尚、得られた分子量は標準ポリスチレンを用いて換算した。

【0068】

〔フィルムの乾燥条件〕

芳香族ポリサルホン樹脂溶液をアブリケータにてガラス板に塗工した後、下記条件で乾燥を行った。尚、予備乾燥はガラス板に塗工した状態で、本乾燥はガラス板から剥離した状態でを行った。

・予備乾燥 (ホットプレート上)

80℃×30分+100℃×30分+130℃×30分

・本乾燥 (熱風オーブン中)

150℃×1.5時間+190℃×1.5時間

+230℃×2時間+250℃×2時間+270℃×2時間

【0069】

〔フィルムのガラス転移温度の測定〕

セイコー電子工業製熱分析装置 EXTRA TMA 6100 を用いて、芳香族ポリサルホン樹脂フィルムに 5 g f の荷重をかけながら、5℃/分で 25℃から 300℃まで昇温し、該フィルムの伸びを測定した。得られたチャートの変曲点を T_g とした。尚、測定は窒素気流下で行った。

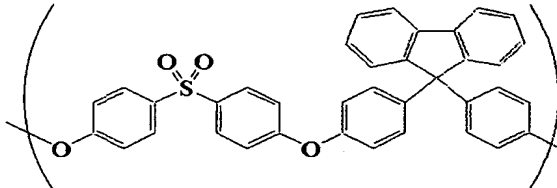
【0070】

〔フィルムの誘電率の測定〕

安藤電機 (株) 製誘電体損測定装置 TR-10C を用いて、フィルムの誘電率を測定した。測定は ASTM D150 に準拠して行った。尚、試験環境は 23℃±2℃・50±5% RH である。

【0071】

* 30



【0073】

(製造例 2)

25.43 g のビス (4-フルオロフェニル) スルホンと 35.04 g の 9,9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレンを 354.5 g のジフェニルスルホンとともに、窒素入口、パドル型ステンレス攪拌翼及びコンデンサーを装着した 500 ml の SUS 316 L 製重合槽に仕込んだ後、乾燥窒素にて 30 分バージした。この混合物を油浴中で 180℃にて溶解した後、14.37 g の炭酸カリウムを添加した。続いて、この混合物を窒素でバージしながら 180℃で 1 時間反応させた後、約 1.7 時間かけて 230℃まで昇温し、そのまま 6 時間

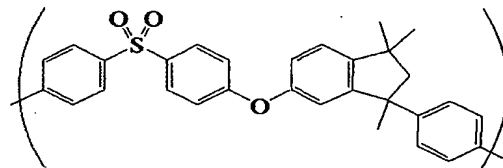
*〔フィルムの機械的強度の測定〕

ASTM D882 に準拠してフィルムの引張り強度と伸びを、JIS K7128 に準拠して引き裂き強度を測定した。

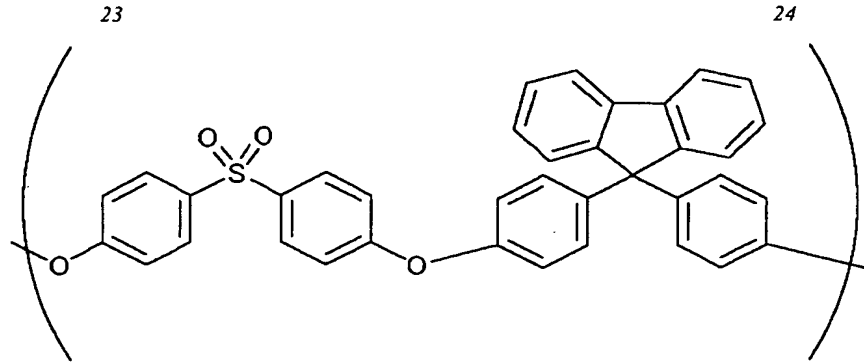
【0072】

(製造例 1)

窒素入口、パドル型ステンレス攪拌翼及びコンデンサーを装着した 500 ml の SUS 316 L 製重合槽に 28.72 g のビス (4-クロロフェニル) スルホン、28.02 g の 9,9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレン、5.37 g の 1,1,3-トリメチル-3-(4-ヒドロキシフェニル)-インダン-5-オールを仕込んだ後、200 ml の N,N-ジメチルアセトアミドと 120 ml のトルエンを加え乾燥窒素にて 30 分間バージした。続いて、この混合物を油浴中で 1 時間かけて 100℃まで上昇させ、14.37 g の炭酸カリウムを添加して 135℃で共沸脱水を行った後、180℃まで昇温し、そのまま 180℃で 13 時間ホールドした。ここで得られた粘調な重合混合物を室温まで冷却した後、メタノール中に注ぎ再沈・回収した。さらにこの沈殿物を水、メタノール、アセトンを用いて洗浄した後、150℃にて一晚乾燥した。得られたポリマーの還元粘度は、68 cm³/g であり、重量平均分子量は 180,000 まで上昇した。ガラス転移温度は 276℃であった。また、溶解性試験を行ったところ、該ポリマーは、シクロヘキサノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンに溶解した。なお、製造例 1 で得られた芳香族ポリサルホン樹脂は、下記構造単位を含有するものである。



ホールドし、粘調な重合混合物を得た。この後、重合混合物を金属トレイに注ぎ、室温で冷却、固化させた。この重合混合物を粉碎して 1.4 mm の篩に通した後、熱水、アセトン、メタノールを用いて洗浄した。洗浄後、得られた芳香族ポリサルホン樹脂組成物を 150℃にて一晚乾燥した。得られたポリマーの還元粘度は、41 cm³/g であり、ガラス転移温度は 285℃であった。また、溶解性試験を行ったところ、該ポリマーは N,N-ジメチルアセトアミドに溶解した。なお、製造例 2 で得られた芳香族ポリサルホン樹脂は、下記構造単位のみを含有するものである。



【0074】

〔実施例1〕

製造例1で得た、還元粘度が $68\text{ cm}^3/\text{g}$ の芳香族ポリサルホン樹脂の23重量%N、N-ジメチルアセトアミド溶液を調整した。この溶液を $200\text{ }\mu\text{m}$ のクリアランスのアプリケータ（塗工幅 150 mm ）を用いてガラス板上に塗工し、前記の条件で乾燥した。

このフィルムのガラス転移温度は 270°C 、誘電率（@ 1 kHz ）は2.7、水蒸気透過率は $399\text{ (g/m}^2\cdot 24\text{ hr)}$ であり、優れた耐熱性と誘電特性を有していた。さらに、引張り強度は $8.4\text{ (kgf/mm}^2)$ 、引き裂き強度は 8.5 (kgf/mm) であり、機械的性能には問題なかった。尚、芳香族ポリサルホン樹脂の23重量%N、N-ジメチルアセトアミド溶液は、白濁やゲル化することなく、室温で1週間以上安定であった。

【0075】

〔比較例1〕

製造例2で得られた還元粘度が $41\text{ cm}^3/\text{g}$ の芳香族ポリサルホン樹脂の20重量%N、N-ジメチルアセトアミド溶液を調整した。この溶液を $180\text{ }\mu\text{m}$ のクリアランスのアプリケータ（塗工幅 150 mm ）を用いてガラス板上に塗工し、前記の条件での乾燥を行った。しかしながら、該フィルムは非常に脆弱であり、予備乾燥か*

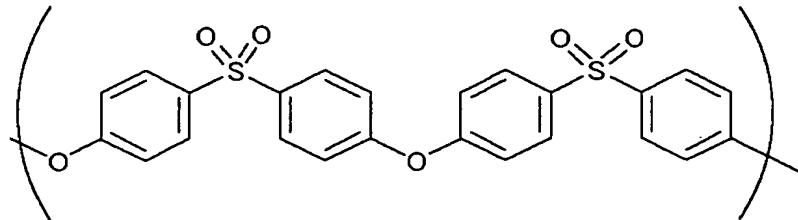
*ら本乾燥に移行する段階でガラス板から剥離する際、多くのフィルムが簡単に破損した。前記条件に従って本乾燥まで終了したフィルムの誘電率を測定したところ、2.5であった。尚、該芳香族ポリサルホン樹脂の20%N、N-ジメチルアセトアミド溶液は室温で数時間以内に白濁・ゲル化した。

【0076】

〔比較例2〕

20 クリアランスが $200\text{ }\mu\text{m}$ のナイフコータを設置したマルチテストコータNCR230（（株）廉井精機製）を用いて、商品名住化エクセルPES7600P（住友化学工業（株）製、ポリエーテルスルホン、還元粘度 $76\text{ cm}^3/\text{g}$ ）の20%N、N-ジメチルホルムアミド溶液をポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にキャストした。この際、ライン速度は 0.5 m/min 、乾燥炉内の温度は 100°C であった。さらに、この連続フィルムをA4サイズに切り出し、 200°C の通風オーブン中で2時間乾燥させ、支持体から剥がし評価用のポリエーテルスルホン（PES）フィルムとした。このフィルムのTgは 223°C 、誘電率（@ 1 kHz ）は3.3、水蒸気透過率は $526\text{ (g/m}^2\cdot 24\text{ hr)}$ であった。

なお、比較例2で得られた芳香族ポリサルホン樹脂は、下記構造単位のみを含有するものである。



【0077】

〔発明の効果〕

本発明の芳香族ポリサルホン樹脂は、透明性及び誘電特性に優れ、しかも機械的性能にも優れるフィルムを与える。

また、該樹脂と溶媒とを含有する溶液組成物は、該フィルムを製造するのに好適であり、この組成物を用いて導線に被覆されれば、耐熱性、透明性および機械的強度に優れ、高周波数帯での誘電率や誘電損失が小さく、しかも吸水率の低いエナメル線を与える。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

F I

テーマコード (参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

Fターム (参考) 4F100 AK55A AK55K BA02 BA07 GB90 JA05B JA06A JG05 JN01B YY00A
 4F205 AA34 AC05 AG01 AH33 AH81 AM28 GA07 GB01 GC06 GE24
 GN22
 4J030 BA09 BA10 BA42 BA47 BA48 BA49 BB66 BF09 BF13 BF19
 BG04 BG09 BG10 BG30
 5G309 MA18